

**LOW-TEMPERATURE-BAKING WATER-SOLUBLE COATING RESIN  
COMPOSITION**

Publication number: JP4298580  
Publication date: 1992-10-22  
Inventor: KOJO HIDEHIKO; OGURA MAKOTO; AKIMOTO KOJI;  
KANDA JINICHI  
Applicant: ASAHI DENKA KOGYO KK  
Classification:  
- International: C08G18/58; C09D163/00; C09D175/00; C09D175/04;  
C08G18/00; C09D163/00; C09D175/00; C09D175/04;  
(IPC1-7): C08G18/58; C09D163/00; C09D175/04  
- European:  
Application number: JP19910084568 19910328  
Priority number(s): JP19910084568 19910328

Report a data error here

## Abstract of JP4298580

PURPOSE: To prepare the title compsn. which can be baked at 100 deg.C or lower, has the excellent adhesiveness and excellent resistance to water, corrosion, and solvent inherent in an epoxy resin, and is stable at room temp. to 50 deg.C for a long time. CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by reacting an epoxy resin with a phosphate having at least one active hydrogen, reacting the resulting epoxy resin with an amine compd., reacting the resulting amine adduct of the phosphorus-contg. epoxy resin with a partially blocked polyisocyanate, and neutralizing the reaction product with an acid.

Data supplied from the esp@cenat database - Worldwide




【物件名】

刊行物 4

刊行物 4

【添付書類】

6  014

(30) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

G12 特許出願公開番号

特開平4-298580

(43) 公開日 平成4年(1992)10月22日

(81) Int. Cl.	識別記号	J P 特許番号	F I	技術水準番号
C 08 D 175/04	P H P	7802-4 J		
183/00	P T M	8416-4 J		
	P T X	8416-4 J		
F C 08 G 18/08	N B K	7802-4 J		

審判請求 未審決 補正項の数 4 (全 6 項)

(22) 出願番号 特願平3-84585

(23) 出願日 平成3年(1991)3月28日

(71) 出願人 000000587

旭硝化工業株式会社  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号(72) 発明者 古端 寛孝  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭硝  
化工業株式会社内(73) 発明者 小倉 誠  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭硝  
化工業株式会社内(74) 発明者 奥本 博司  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭硝  
化工業株式会社内

(74) 代理人 弁護士 古野 徹 (外3名)

最終頁に続く

(34) 【発明の名称】 低蒸気付け至本等性炭素用製炭製造法

(37) 【要約】

【目的】 150℃以下の低蒸気付けが可能な、本発のエポキシ樹脂が持つ高粘性、耐水性、耐食性、耐腐蝕性に優れ、しかも常態ないし60℃以下で汎用安定性を有する低蒸気付け至本等性炭素用製炭を導出する。

【構成】 エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の炭素含有基を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分プロクタ化ポリイソシアネート (C) を反応させた後、炭で中和して低蒸気付け至本等性炭素用製炭を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) からなる低凝集付け排水水性塗膜用樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させることを特徴とする低凝集付け排水塗膜用樹脂の製造方法。

【請求項3】 エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させた後、真中で中和することを特徴とする低凝集付け排水塗膜用樹脂の製造方法。

【請求項4】 エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させることを特徴とする含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) の製造方法。

## 【発明の利便性】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低凝集付け排水水性塗膜用樹脂及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、着水性、耐水性、耐食性、耐腐食性および貯蔵安定性に優れた低凝集付け排水水性塗膜用樹脂及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂を用いた塗膜組成物は、優れた密着性、耐食性を有することは、広く知られているが、その反響2液硬化型のエポキシ樹脂含有塗膜組成物は、作業性が悪い、エマルション剤、水性塗料においてはエポキシ樹脂本来の性能が得られないという欠点を有している。また本発明のエポキシ樹脂-アミン付加物とブロック化ポリイソシアネート化合物からなる1液硬化性水性塗膜も知られているが、アルコール系、ラクトン系でブロックされたイソシアネート化合物を用いたものは、安定性に欠け、塗付粘度が高いのが欠点である。また、オキシム系、フェノール系でブロックされたイソシアネート化合物を用いたものは、130℃以下の低温度化が可能であるが、耐腐食性を下げるために多量の防腐剤を添加したり、塗膜の耐食性を犠牲に上げるため、①貯蔵安定性が著しく悪い、②塗膜の耐水性、耐食性が悪い、③耐腐食性が悪いという欠点がある。

【0003】 このような塗膜組成物として、特公昭44-4978号公報には、ポリフェノールのポリグリシジルエーテルと2-エチルヘキサールハーフブロック化トルエンジイソシアネート/ノメチルエタールアミンとの樹脂付加物が開示されている。

【0004】 また特公昭59-6631号公報には、エポキシ樹脂-アミン付加物とフェノールハーフブロック化イソシアネート反応物を、酸性物質で中和せしめたものが開示されている。

【0005】 さらに特開昭62-123553号公報には、エポキシ系、有機系、アミノ基を有する樹脂と、ポリフェノール系全ブロック化イソシアネート樹脂との混合物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記特公昭44-4978号公報の組成物は、硬化温度が150℃以上という高温であるという点で、好ましくない。

【0007】 また特公昭59-6631号公報の組成物は、100℃での低温度硬化が可能であるが、硬化塗膜の耐水性が悪い、塗膜での長期安定性が悪いという欠点がある。

【0008】 さらに特開昭62-123553号公報の組成物は、100℃での低温度硬化が可能であるが、同時に硬化塗膜の耐水性が悪い、塗膜での長期安定性が悪いという欠点がある。

【0009】 このように、100℃以下の低温度化が可能で、本来のエポキシ樹脂が持つ密着性、耐水性、耐食性、耐腐食性に優れ、しかも常温ないし100℃以下で長期安定性を有する低凝集付け排水水性塗膜用樹脂は未だ実用化されていない。

【0010】 本発明の目的は、上記課題を解決するための低凝集付け排水水性塗膜用樹脂及びその製造方法を提案することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。即ち、本発明の低凝集付け排水水性塗膜用樹脂組成物は、エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) からなることを特徴とする。

【0012】 本発明の低凝集付け排水水性塗膜用樹脂は、エポキシ含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含有リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させることにより得られる。

【0013】 本発明の低凝集付け排水水性塗膜用樹脂

(3)

特開平4-299580

は、エポキシ基含有樹脂 (I) と、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (B) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させた後、膜で中和することにより得られる。

[0014] 本発明の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) は、エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) と、アミン化合物 (III) を反応させて得られるものである。

[0015] 本発明に使用されるエポキシ基含有樹脂 (I) としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有し、200~2000、好ましくは350~1000の分子量を有するものが適する。このようなエポキシ基含有樹脂 (I) として次のものが列挙される。

[0016] エピクロヒドリンもしくは6-メチルエピクロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールBもしくはビスフェノールスルホンとから得られるエポキシ樹脂、ノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、ポリビニルグリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールパンプンなどのような多価アルコールのポリグリシジルエーテル、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸のようなポリカルボン酸のポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミンなど。さらに、上記のエポキシ樹脂と、ビスフェノールAやビスフェノールBのようなポリフェノール類、あるいはアジピン酸やバジピン酸のようなポリカルボン酸で変化したエポキシ樹脂も利用される。

[0017] 本発明に使用される少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) としては、リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル、リン酸四エステルなどが挙げられる。リン酸類としては、リン酸、重リン酸など。リン酸モノエステルとしては、リン酸モノメチル、リン酸モノエチル、リン酸モノブチル、リン酸モノオクチルなど。リン酸ジエステル類としては、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチルなど。リン酸モノエーテル類としては、リン酸2水素1ナトリウム、リン酸2水素1カリウム、リン酸2水素1アンモニウムなど。リン酸3水素2ナトリウム、リン酸3水素2カリウム、リン酸3水素2アンモニウム、リン酸3水素1ナトリウムなどが例示される。

[0018] このようないつ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) のうち、活性水素が2個あるリン酸モノエステル類、リン酸モノエーテル類が好ましい。

[0019] 本発明の含リンエポキシ樹脂 (A) は、上記エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる。反応は、エポキシ基含有樹脂 (I) のエポキシ基1当量に対して、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) の活性水素当量が0.91~0.99当量 (好ましくは0.1~0.9当量) で行うのが好ましい。

[0020] 次に本発明のアミン化合物 (III) としては、脂肪族、脂環族の第1級アミン、第2級アミン、およびアミンが使用される。このような第1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、iso-プロピルアミン、n-ブチルアミンなどが、また第2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなど。ポリアミンとしては、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルアミノプロピルアミンなどが例示される。

[0021] このうち、1級水素基を有するジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどが好ましい。

[0022] 本発明の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) は、上記アミン化合物 (III) と、上記反応で得られた含リンエポキシ樹脂 (A) とを反応させて得られる。反応は、含リンエポキシ樹脂 (A) のエポキシ基1当量に対して、アミン化合物 (III) の活性水素当量が0.9~1.1当量で行うのが好ましい。

[0023] 次に本発明の部分ブロック化ポリイソシアネート (C) としては、イソシアネート基が2個以上を有する任意のポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部を、モノフェノール類と反応させて得られる、平均約1個の末端反応性イソシアネート基を有する化合物が使用される。

[0024] 上記ポリイソシアネート化合物としては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのシクロアルケンジイソシアネート、α,ω-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、2,4-ジトルレンジイソシアネート、またはこれらの混合ポリイソシアネートなどの脂肪族-芳香族ポリイソシアネート、トルレンジイソシアネートのダイマールまたはトリマー変性物、ヘキサメチレンジイソシアネ

ートのダイマースはトリマー酸性物などの多官能イソシアネート、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどを上記のポリイソシアネート類から選ばれるイソシアネート基を含むポリマーとを混合して得られる。

[0025] 上記ポリイソシアネート化合物のブロック化率となるモノフェノール類は、30~600の分子量を有するものが好ましい。このようなモノフェノール類として、フェノール、ノニルフェノール、*o*-ナフトール、*p*-ナフトール、*p*-tert-ブチルフェノール、エチルフェノール、ステレン化フェノール、クレゾール、キシレンール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどが好まれる。

[0026] 上記ポリイソシアネート化合物とブロック化剤の反応は、生成する部分ブロック化ポリイソシアネート (C) において、遊離反応性イソシアネート基が約1割になるように反応割合を調整する。反応は3級アミン塩基の存在下、80~100℃で行うのが好ましい。

[0027] 反応系の粘度が高い場合は、遊離の反応を用いるのがよく、かかる場合には、遊離のイソシアネート基に対して不活性で、かつ水に溶解するもの、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジオキサンなどが好ましい。

[0028] こうして得られた部分ブロック化ポリイソシアネート (C) と、上記含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) を反応させることにより、本発明の組成物に付加剤を含有する組成物が得られる。

[0029] この反応においては、含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) の活性成分1当量に対し、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) の全イソシアネート基 (遊離のイソシアネート基およびブロック化されたイソシアネート基) が0.2~1.6当量 (好ましくは0.5~0.8当量) となる割合で、反応を行うのが好ましい。

[0030] 得られた組成物に付加剤を含有する組成物の水溶性を、重で中和することにより、水溶性の組成物に付加剤を含有する組成物が得られる。

[0031] ここで使用する酸としては、酢酸、硝酸、プロピオン酸、乳酸などの有機酸が挙げられる。使用する量は、組成物に付加剤を含有する組成物の水溶性を調整し、0.1~1.0当量とし、イオン交換水にて不溶物を約90~99%になるように中和する。このとき、pHが4~5となるのが好ましい。

#### [0032]

[発明の効果] 本発明の組成物に付加剤を含有する組成物は、80~100℃の乾燥硬化が可能であり、50℃以下の温度における貯蔵安定性も極めて良好である。従って、その主要なクレーマーの形で、あるいは顔料、染料などの塗料剤で配合した形で、スプレー、はけ塗り、電着塗料、浸

透液などの方法で、金属、スレート紙、セメント板、各種プラスチック、ゴムなどの多孔質体等への低粘度塗料に適用して使用できる。

#### [0033]

[実施例] 以下、数例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### [0034] 実施例1 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量500の「アデカレジックEP-4105」(旭化成工業株式会社製ビスフェノールAエポキシ樹脂リン型エポキシ樹脂) 100部 (重量部、以下同じ) にリン酸モノエチル25部を配合し、130℃で3時間反応し、含リンエポキシ樹脂 (A-1) を得た。エポキシ当量は770であった。

[0035] しかるのち、ジエタノールアミン50部、酢酸セロソルブ115部を加え、160℃で2時間反応し、不溶分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B-1) を得た。

#### [0036] 実施例2 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量500の「アデカレジックEP-5100」(旭化成工業株式会社製ビスフェノールAエポキシ樹脂リン型エポキシ樹脂) 500部にリン酸モノメチル5部を配合し、80℃で3時間反応し、含リンエポキシ樹脂 (A-2) を得た。エポキシ当量は580であった。

[0037] しかるのち、N-メチルエタノールアミン55部、酢酸セロソルブ240部を加え、100℃でさらに3時間反応し、不溶分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B-2) を得た。

#### [0038] 実施例3 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量175の「アデカレジックEP-4801」(旭化成工業株式会社製ビスフェノールAエポキシ樹脂リン型エポキシ樹脂) 175部に、ビスフェノールA 50部、ジメチルベンジルアミン2部を配合し、150℃で5時間反応させた後、リン酸モノジエチル10部を配合し、120℃で5時間反応し、含リンエポキシ樹脂 (A-3) を得た。

エポキシ当量は1250であった。

[0039] しかるのち、ジエタノールアミン50部、酢酸セロソルブ115部を加え、160℃でさらに3時間反応し、不溶分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B-3) を得た。

#### [0040] 実施例4 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量540の水溶性ビスフェノールA型エポキシ樹脂 240部に、リン酸10部を配合し、80℃で5時間反応し、含リンエポキシ樹脂 (A-4) を得た。エポキシ当量は560であった。

[0041] しかるのち、N-メチルエタノールアミン

(5)

特開平4-285580

30部、酢酸エチル120部を加え、80℃でさらに3時間反応し、不揮発分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-4)を得た。

【0042】製造例5 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の製造

エポキシ当量200の「アデカレジン」E-4000（旭電化工業株式会社製ビスフェノールAエポキシエポキシ付加物）320部に、ビスフェノールA 5部を混合し、150℃で3時間反応せしめて、エポキシ当量750のエポキシ化物を得た。さらに酢酸セロソルブ180部を加え、温度を80℃まで冷却し、リン酸モノソーダ130部を混合し、80℃で3時間反応し、含リンエポキシ樹脂(A-5)を得た。エポキシ当量は400であった。【0043】しかるのち、ジエタノールアミン30部を、80℃で3時間反応せしめ、不揮発分90%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-5)を得た。

【0044】実施例6 部分ブロック化ポリイソシアネートの調製

2,4-トルエンジイソシアネート174部と、フェノール94部、ジメチルベンジルアミン5部、酢酸エチル118部を加え、室温で80℃で3時間反応し、反応し、不揮発分70%、NCO %が10.6の部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1)を得た。

【0045】実施例7 部分ブロック化ポリイソシアネートの調製

NCO %が13.2、不揮発分75%のトリメチロールプロパンの4-トルエンジイソシアネートプレポリマー「コロネール」(日本ポリウレタン(株)製)100部と、ノニルフェノール44部、ジメチルベンジルアミン5部、酢酸セロソルブ66部を加え、室温で80℃で3時間反応し、反応し、不揮発分70%、NCO %が20.0の部分ブロック化ポリイソシアネート(C-2)を得た。

【0046】実施例1

製造例1で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-1)70部と、製造例5で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1)30部とを80℃で4時間、混合、反応させた後、浴外加熱でNCO量の吸収が完全に飽和したことを確認した。その後酢酸セロソルブを加え、さらにイオン交換水で洗浄し、不揮発分25%、NCO %の未反応の低粘度付加物を得た。

【0047】こうして得られた水性グリアー樹脂系、サンドペーパー(φ360)製造、アセトン洗浄した115g-S1450部上に塗布し、80℃で80分加熱付けて塗膜を得た。その塗膜性状の試験結果を表1に示した。

【0048】実施例2

製造例1で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-2)10部と、製造例6で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1)20部とを混合後、製造例1と同様の操作を行って塗膜を得た。その塗膜性状の試験結果を表1に示した。

【0049】実施例3

製造例3で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-3)70部と、製造例6で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1)30部とを混合後、製造例1と同様の操作を行って塗膜を得た。その塗膜性状の試験結果を表1に示した。

【0050】実施例4

製造例4で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-4)80部と、製造例7で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-2)40部とを混合後、製造例1と同様の操作を行い、イソシアネート基が完全になくなるまで反応させた後、温度22部を加え、さらにイオン交換水にて不揮発分が25%となるように希釈した。希釈後のNCO %であった。さらに製造例1と同様の操作を行い塗膜を得た。その塗膜性状の試験結果を表1に示した。

【0051】実施例5

製造例6で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-5)60部と、製造例7で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-2)40部とを混合後、製造例4と同様の操作を行い塗膜を得た。その塗膜性状の試験結果を表1に示した。

【0052】比較例1

エポキシ当量500の「アデカレジン」E-5100（旭電化工業株式会社製ビスフェノールAエポキシエポキシ付加物）500部に、2,4-メチルエタノールアミン70部、酢酸セロソルブ345部を加え、100℃で3時間反応し、不揮発分70%のエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。

【0053】上記エポキシ樹脂-アミン付加物70部と、製造例6で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1)30部とを混合し、以下製造例1と同様に塗膜を得た。その塗膜性状の試験結果を表1に示す。

【0054】比較例2

エポキシ当量200の「アデカレジン」E-5100（旭電化工業株式会社製ビスフェノールAエポキシエポキシ付加物）500部に、2,4-メチルエタノールアミン70部、酢酸セロソルブ345部を加え、100℃で3時間反応し、不揮発分70%のエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。

【0055】次に、2,4-トルエンジイソシアネート174部、フェノール200部、ジメチルベンジルアミン5部、酢酸エチル180部を加え、室温で80℃で3時間、混合、反応させた後、浴外加熱でNCO量の吸収が完全に飽和することを確認して、完全ブロック化ポリイソシアネート化合物を得た。

【0056】上記エポキシ樹脂-アミン付加物70部と、完全ブロック化ポリイソシアネート化合物40部、酢酸セロソルブを加え、イオン交換水で希釈し、不揮発分25%、NCO %の水溶液を得た。

【0057】以下実施例1と同様にして試験を得た。その試験結果の試験結果を表1に示した。

【0058】比較例1

2,4-トリエンジイソシアネート174部、メチルエチルケトオキシム2部、ジメチルベンジルアミン5部、酢酸エチル107部を加え、室温で60分で3時間、攪拌、反応させて部分ブロック化イソシアネート化合物を得た。

【0059】比較例1で調製したエポキシ樹脂-アミン付50部70部と、上記部分ブロック化イソシアネート化合物20部、静電 2.5部を混合し、イオン交換水で希釈し、不揮発分50%、固相5%の水溶液を得た。

【0060】以下実施例1と同様にして試験を得た。その試験結果の試験結果を表1に示した。

【0061】比較例4

製造例1で得られたポリリンエポキシ樹脂-アミン付50部（B-1）70部と、比較例2で調製した完全ブロック化イソシアネート化合物50部、酢酸エチル2部を混合し、イオン交換水で希釈し、以下実施例1と同様にして試験を得た。その試験結果の試験結果を表1に示した。

【0062】

【表1】

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
膜 厚 (μ)	12~10	←	←	←	←	←	←	←	←	←
粘着強度	2H	2H	2H	3H	5H	2H	B	B B	B B	15/100
1mm市ゴバシ テープで引き 剥がしやすさ	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	50/100	0/100	0/100	15/100
デュムシ試験 1kg/cm <sup>2</sup>	>50	>50	>50	>50	>50	30	15	0	0	30
エリクソン試験	>8	>8	>8	>8	>8	5	5	0	0	5
11.1日水素 ガス透過率	>50	>50	>50	>50	>50	>50	25	0	0	20
耐溶剤性 (50℃ 70時間)	異常ナシ	←	←	←	←	全面剥離	←	←	←	全面剥離
50℃ 湿度60% 100時間	←	←	←	←	←	全面剥離	←	←	←	全面剥離
100℃ 湿度90% 100時間	>8ヶ月	←	←	←	←	1日剥離 100%発生	7日剥離 100%発生	>8ヶ月	100%剥離 100%発生	100%剥離 100%発生

フロントページの続き

(72) 発明者 神田 仁一  
東京都荒川区東尾久7丁目2番30号 旭電  
化工業株式会社内